Über

Benz-p-Py-$\alpha\beta$-Trimethylchinolin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der kgl. Friedrich-Alexanders-Universität in Erlangen

vorgelegt

von

L. Ohler

aus Iggelheim.

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1893.

Über

Benz-p-Py-$\alpha\beta$-Trimethylchinolin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der kgl. Friedrich-Alexanders-Universität in Erlangen

vorgelegt

von

L. Ohler

aus Iggelheim.

ERLANGEN.

K. b. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Fr. Junge (Junge & Sohn).

1893.

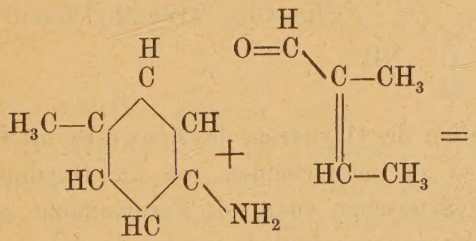
Zur Erinnerung an meine am Tage der Promotion verstorbene Mutter und meinem Vater aus Dankbarkeit.

Einleitung.

Die Resultate, welche bei der Oxydation von Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolin[1]) und Py-α-Aethyl-β-Methyl-Benz-p-Methylchinolin[2]) mit Chromsäure erhalten wurden, veranlassten Herrn Prof. Dr. W. v. Miller mich mit der Darstellung und Oxydation des Benz p-Py-$\alpha\beta$-Trimethylchinolin aus den unten zu entwickelnden Gründen zu beauftragen.

Ich sollte Paratoluidin und Tiglinaldehyd nach der schon oft erprobten Synthese von Doebner und v. Miller[3]) mit Salzsäure kondensieren.

Nach den bisher gemachten Erfahrungen war ein $\alpha\beta$-Dimethylparatoluchinolin[4]) zu erwarten nach folgender Gleichung:

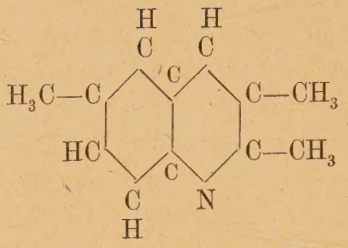


1) G. Rohde, s. Ber. XX. 1913 a.

2) Harz, s. Ber. XVIII. 3384.

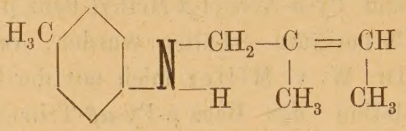
3) Doebner u. v. Miller, s. Ber. XVII. 1713 u. XVIII. 3360.

4) Doebner u. v. Miller, s. Ber. u. G. Rohde, Ing. Diss. München 1888.

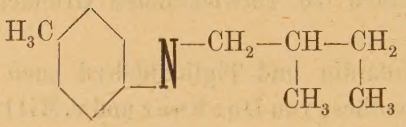


+ H_2O + H_2.

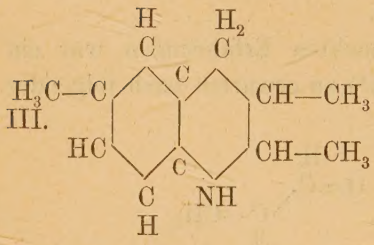
Der bei dieser Reaktion frei werdende Wasserstoff konnte analog den früheren Beobachtungen zur Bildung folgender Körper Verwendung finden:

I. 

Tiglintoluidin.

II. 

Amyltoluidin.

III. 

Tetrahydro-Benz-p-Py$\alpha\beta$-Trimethylchinolin

Bezüglich der Oxydation des Benz-p-Py-$\alpha\beta$-Trimethylchinolins ist zu unterscheiden, ob die Oxydationen mit Chromsäuregemischen oder mit Permanganat ausgeführt werden. Im ersteren Falle[1]) werden im Allgemeinen nur die Seitenketten angegriffen, während der Benzol- und Pyridinring fast durchgängig erhalten bleibt, im letzteren

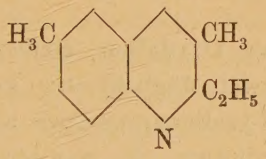
---

1) W. v. Miller, s. Ber. XXIII. 2252.

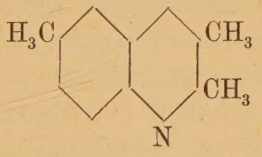
Falle wird, wenn auch in erster Linie nur eine Seitenkette oxydiert wird, immer schliesslich entweder der Benzol- oder Pyridinring gespalten.

Was nun die Oxydation des Benz-p-Py-$\alpha\beta$-Trimethylchinolins mit Chromsäure betrifft, so sind, da die Oxydation des Methyls in der α-Stellung durch Rohdes[1]) Untersuchungen ausgeschlossen schien, zwei Möglichkeiten gegeben.

Es konnte das β- oder p-Methyl angegriffen werden. Betrachtet man die Eigenschaft des von Harz[2]) oxydierten Py-α-Athyl-β-Methyl Benz-p-Methylchinolins,



wo das β-Methyl oxydiert wird, so kann man wohl zu der Ansicht gelangen, dass dasselbe schwächer ist, als das p-Methyl, mit andern Worten, dass in dem vorliegenden Benz-p Py-α-β-Trimethylchinolin



ebenfalls das β-Methyl oxydiert werde.

Es stellte sich aber bei der Oxydation heraus, dass im Py-$\alpha\beta$ Benz-p-Trimethylchinolin das p-Methyl oxydiert wurde, dass also das Benzolmethyl sich schwächer zeigt als das β-Methyl im Pyridinkern. Durch Oxydationsresultate[3]) noch anderer Schüler des hiesigen Laboratoriums

---

1) G. Rohde, s. Ber. XX. 1913.
2) Harz, s. Ber. XVIII. 3384.
3) W. v. Miller, s. Ber. XXIII. 2255.

ergab sich nun, dass dieses die Regel sei und dass das Harz'sche Oxydationsresultat einen Ausnahmefall[1]) bildet.

Diese Erscheinung, welche die zu Äthyl verlängerte α-Methylgruppe dem Paramethyl gegenüber zeigt, beruht vielleicht auf einer Art Annäherung, bei welcher diese zwei Gruppen gleich einem geschlossenen Ring der Oxydation mehr Widerstand entgegen zu setzen vermögen, als die offene β-Seitenkette. Es wäre dies nicht auffälliger, als dass geschlossene Ringe wie z. B. die Hydrochinoline sich verhalten wie Körper mit offenen Seitenketten[2]).

Bezüglich der Oxydation meiner Basis mit Permanganat sind zwei Möglichkeiten gegeben. Entweder es entsteht eine Pyridinkarbonsäure oder eine homologe der Acetylanthranilsäure. Es war letzteres der Fall.

---

1) W. v. Miller, s. Ber. XXIII. 2255.

2) Bamberger, Ann. Chem. Pharm. 257, 1. Eug. Lellmann und H. Boye, s. Ber. XXIII. 1374.

I.

Darstellung von Benz-p-Py-$\alpha\beta$-Trimethylchinolin.

Bei der Einwirkung von 100 gr Tiglinaldehyd (Siedp. 115°—122°) auf die berechnete Menge Paratoluidin (127,3 gr) und dem doppelten Gewicht des letzteren an konz. Salzsäure (254.6 gr) ist beim langsamen Zusammenfliessenlassen keine Wärmeentwickelung zu bemerken. Dass aber eine Reaktion im Sinne der Chinaldinbildung stattfindet, bemerkt man an der Braunfärbung, Verflüssigung und am Geruch des Gemisches. Nach 7 stündigem Erhitzen wurde die Reaktion als vollendet betrachtet.

Nach dem Erkalten wurden die Basen mit Natronlauge freigemacht und mittelst Wasserdampf überdestilliert. Hiebei ging zuerst hauptsächlich unverändertes Paratoluidin über, das auskrystallisierte. Späterhin folgten die entstandenen Kondensationsprodukte, welche sich als braune Öltropfen abschieden.

Zur Trennung der primären, sekundären und tertiären Basen wurden dieselben in Salpetersäure gelöst. Durch Diazotierung und Kochen der Lösung wurde das Paratoluidin zerstört.

Die sekundären Basen wurden mit Äther aufgenommen. Nachdem das geschehen war, konnte die verlangte Chinolinbase durch Übersättigen mit Alkali freigemacht und mit Äther aufgenommen werden. Durch Verdampfen des Äthers wurden 25 gr Rohbase erhalten.

Um zu sehen, ob die Ausbeute bei der Kondensation zwischen Tiglinaldehyd und Paratoluidin auch eine bessere wird, wenn man einen grossen Überschuss an Paratoluidin nimmt, wie es bei Tiglinaldehyd und Anilin durch G. Rohde[1]) beobachtet worden, wurden folgende Mengeverhältnisse angenommen:

1 Molekül Tiglinaldehyd (107 gr)
4 Moleküle Paratoluidin (545 gr)
Salzsäure (1089 gr)

Das Gemisch wurde 12 Stunden lang bei Wasserbadtemperatur erhitzt. Nach 14 tägigem Stehenlassen befand sich im Kolben eine Krystallmasse, die von einer öligen, braunen Flüssigkeit durchtränkt war.

Diese ölige Flüssigkeit wurde abgesaugt, der feste Rückstand mit wenig Wasser ausgewaschen und das Filtrat mit Alkali übersättigt. Die sich hiebei ausscheidenden Basen wurden mit Äther aufgenommen.

Nach dem Abdampfen des letzteren folgte Lösung des Rückstandes in Salpetersäure und Diazotierung. Hiebei schied sich ein braunes Öl[2]) aus, das durch Äther ausgezogen werden konnte.

Durch Erhitzen der ausgeätherten Lösung wurde die Diazoverbindung zerstört, wobei sich in beträchtlicher Menge ein braunes Harz bildete, das, wie sich später zeigte, trotz mehrmaligen Auswaschens fast die Hälfte der entstandenen Base zurückhielt.

Die auf diese Weise erhaltene, vom Harz getrennte, etwas eingedampfte Base wurde mit Alkali freigemacht und mittelst Wasserdampf übergetrieben. Nach einiger Zeit krystallisierte dieselbe aus und wurde abfiltriert.

1) G. Rohde, Ing. Diss. München 1888.

2) Siehe Untersuchung der Nebenprodukte: Seite 24.

Ausserdem wurde das Wasser noch mit Äther ausgeschüttelt.

Es wurden auf diese Weise 31,5 gr Rohbase und 270 gr salzsaures Paratoluidin erhalten, in welch letzterem noch geringe Quantitäten Base enthalten waren. Das zurückgewonnene Paratoluidin wurde für die nächste Kondensation verwendet.

Verarbeitung des Harzes.

Das bei der ersten Kondensation erhaltene goldgelbe Harz war in nur geringer Menge entstanden. Bei der zweiten Kondensation, mit einem Überschuss an Paratoluidin entstand das Harz in bedeutender Quantität und hatte eine dunkelbraune Farbe. Mit Natronlauge versetzt, zeigte es sich leichter flüssig. Bei dem Versuch durch Destillation mit Wasserdampf daraus noch Base zu erhalten, ging ein Produkt über, das nur teilweise erstarrte und welches die Liebermann'sche Nitrosoreaktion gab.

Die Massen wurden abfiltriert und mit Salzsäure behandelt und dann, nachdem das nicht gelöste Öl mittelst Äther ausgeschüttelt war, ihrerseits mit Alkali übersättigt und durch Ausschütteln mit Äther nun noch 21,8 gr Base erhalten, welche beim Fraktionieren zwischen 255°—283° überging, erstarrte und keine Nitrosoreaktion gab.

Man erhält also bei Anwendung:

1) der berechneten Menge Paratoluidin 12,2%

2) eines 4fachen Überschusses an Paratoluidin 23,7% Base gegenüber den theoretisch berechneten Mengen.

Reinigung der Rohbase.

Als ein gutes Mittel zum Umkrystallisieren des Benz-p-Py-$\alpha\beta$-Trimethylchinolins wurde der unter 100° siedende

Anteil des Ligroins erkannt. Nach viermaligem Umkrystallisieren wurde die Base, nachdem sie zuerst in kleinen, weissen Körnchen ausfiel, in konzentrisch gruppierten, anfangs farblosen Nadeln erhalten, die zu grossen, weissen Warzen anschossen.

II.

Charakterisierung der Base.

Analyse der Base.

Die aus Ligroin umkrystallisierte Base lieferte folgendes analytische Ergebnis:

I. 0,2283 gr der über Schwefelsäure aufbewahrten Substanz gaben 0,7032 gr Kohlensäure und 0,1627 gr Wasser.

II. 0,2035 gr Base gaben 0,6274 gr Kohlensäure und 0,143 gr Wasser.

III. 0,2245 gr Base lieferten 16,8 cbcm Stickstoff bei 17° und 717,3 mm Bar.

	gefunden			berechnet für
	I	II	III	$C_{12}H_{13}N$
C =	84,00%;	84,07%;	—	C = 84,17%
H =	7,91%;	7,80%;	—	H = 7,61%
N =	—	—	8,23%	N = 8,20%.

Nach der Analyse ist die erhaltene Base thatsächlich das verlangte Benz-p-Py-$\alpha\beta$-Trimethylchinolin.

Dasselbe ist von weisser Farbe, besitzt einen ausgesprochenen Chinolingeruch, schmilzt bei 86,5° und geht bei 285° (Bar. 723,5 mm) über, wobei es sich etwas gelb färbt. Mit Wasserdampf ist die Base ziemlich langsam überdestillierbar. Ist die Base rein, so erstarrt sie bald, geringe Verunreinigungen verhindern das Erstarren. Die

Base löst sich leicht in Äther, schwerer in Alkohol, schwieriger in Ligroin, das ein ausgezeichnetes Krystallisationsmittel abgibt. Wenn die Krystallisation sehr langsam erfolgt, kann man aus der Lösung in Ligroin im Anfang farblose, konzentrische Nadeln erhalten.

Von den Salzen sollen die wichtigeren Erwähnung finden.

Das Platindoppelsalz $(C_{12}H_{13}NHCl)_2PtCl_4+2H_2O$ beginnt sich sogleich auszuscheiden, wenn man die heisse Lösung des Chlorids der Base mit Platinchlorid versetzt. Das Platinat krystallisiert in hellgelbbraunen Blättchen mit 2 Molekülen Wasser, die es schon über Schwefelsäure, schneller beim Erhitzen auf 100° abgibt.

Erhitzt man das Platinat im Schmelzröhrchen, so fängt es bei 235° an sich zu bräunen, bei 240° ist die Zersetzung scheinbar vollendet, ohne dass Schmelzung eintritt.

Die Analyse ergab für 0,0835 gr des lufttrockenen Salzes einen Wasserverlust von 0,0038 gr und einen Platinrückstand von 0,0206 gr.

gefunden:	berechnet für: $(C_{12}H_{13}NHCl)_2PtCl_4+2H_2O$
$H_2O = 4{,}55\,\%$;	$H_2O = 4{,}57\,\%$;
$Pt = 24{,}67\,\%$;	$Pt = 24{,}69\,\%$.

Das Chromat $(C_{12}H_{13}N)_2Cr_2O_7H_2$ fällt als orangeroter Niederschlag bei der Vereinigung der schwefelsauren Lösung der Base mit einer Chromsäurelösung aus. Bei Anwendung konzentrierterer Lösungen ballt sich der Niederschlag zusammen und erscheint gelb. Zum Zwecke des Umkrystallisierens löst man das Chromat in viel heissem Wasser, woraus es beim Erkalten in schönen, glänzenden Blättchen krystallisiert.

Erhitzt man das Salz im Röhrchen, so fängt es bei 178° an sich zu bräunen, bei 192° ist deutlich die plötz-

liche Zersetzung wahrzunehmen. Bei längerem Aufbewahren des Salzes bräunt es sich ebenfalls unter langsamer Zersetzung.

Das Chromat enthält kein Krystallwasser und lieferte folgendes analytische Ergebnis: 0,2922 gr des lufttrockenen Salzes gaben einen Glührückstand von 0,08 gr Chromoxyd.

gefunden:	berechnet für: $(C_{12}H_{13}N)_2Cr_2O_7H_2$
$Cr_2O_3 = 27{,}37\,\%$	$Cr_2O_3 = 27{,}39\,\%$.

Das Sulfat $(C_{12}H_{13}N)_2H_2SO_4 + 7\frac{1}{2}\ H_2O$ wird erhalten, wenn man einen Überschuss an Base mit Schwefelsäure behandelt, das nicht gelöste abfiltriert und die Lösung eindampft.

Um das Salz in Krystallform zu erhalten, kann man es in möglichst wenig Wasser unter Erwärmen lösen. Beim Erkalten krystallisiert das Salz in feinen Prismen aus. Grössere Krystalle werden erhalten beim Auflösen des Sulfats in Alkohol. Beim vorsichtigen Überschichten mit Äther und Stehenlassen bildet sich an der Berührungsfläche von Alkohol und Äther ein Aggregat von ziemlich grossen Prismen, die konzentrisch gruppiert sind.

In Folge seines hohen Krystallwassergehaltes dauert es ziemlich lange bis das Sulfat sein Krystallwasser über Schwefelsäure abgibt. Es nimmt auch dementsprechend mit grosser Leichtigkeit wieder Wasser aus der Luft auf, so dass man sich beim Abwägen des wasserfreien Salzes sehr beeilen muss.

1,1332 gr des lufttrockenen Salzes erleiden über Schwefelsäure einen Verlust von 0,2687 gr.

gefunden:	berechnet für: $(C_{12}H_{13}N)_2H_2SO_4 + 7{,}5\ H_2O$
$H_2O = 23{,}71\,\%$	$H_2O = 23{,}47\,\%$

0,581 gr wasserfreies Salz gaben 0,306 gr Ba SO_4

gefunden:	berechnet für: $(C_{12}H_{13}N)_2H_2SO_4$
S = 7,23 %	S = 7,30.

Das Nitrat $C_{12}H_{13}N \cdot HNO_3$ wurde erhalten bei der Vereinigung eines Überschusses an Base mit Salpetersäure. Das nicht gelöste wurde abfiltriert und das Filtrat über Schwefelsäure der Krystallisation überlassen. Man erhält so ein Produkt von seidenglänzenden Nädelchen. Dieselben sind von rein weisser Farbe und sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Das Nitrat enthält kein Krystallwasser und besitzt den Schmelzp. von 78—79°.

0,2533 gr trockenes Nitrat lieferten 0,5699 gr Kohlensäure und 0,155 gr Wasser.

Gefunden:	berechnet für: $(C_{12}H_{13}N)HNO_3$
C = 61,36 %;	C = 61,53 %;
H = 6,11 %;	H = 5,08 %.

Das Chlorid $(C_{12}H_{13}N)HCl + 2\ H_2O$ wird erhalten, wenn man einen Überschuss von Salzsäure auf die Base einwirken lässt und die Lösung auf dem Wasserbad eindampft. Am schönsten werden die Krystalle, wenn man den Trockenrückstand in Alkohol löst und vorsichtig mit Äther überschichtet. Bei längerem Stehenlassen krystallisiert das Salz in langen Nadeln aus, die konzentrisch gruppiert sind. An den Wänden des Glases bilden sich 6seitige prachtvolle Blättchen. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Im Schmelzröhrchen erhitzt, verliert es zuerst bei 104—116° sein Krystallwasser und schmilzt zwischen 200—204°.

Das analytische Ergebnis ist:

I. 0,9482 gr des lufttrockenen Salzes verlieren schon über Schwefelsäure 0,1416 gr Wasser, das aber sehr rasch wieder aufgenommen wird.

II. 0,4381 gr des wasserfreien Salzes gaben 0,2124 gr Chlorsilber.

Gefunden:	berechnet für: $(C_{12}H_{13}N)HCl + 2$ aq.
$H_2O = 14{,}93\,\%$;	$H_2O = 14{,}78\,\%$;
$Cl = 12{,}02\,\%$;	$Cl = 12{,}28\,\%$.

III.

Oxydation der Base mit Chromsäure.

Die Oxydation des Benz-p Py-$\alpha\beta$-Trimethylchinolins wurde nach zwei verschiedenen Methoden durchgeführt.

Nach der Methode von Doebner und v. Miller[1]) wurden 2 mal je 10 gr Base in Schwefelsäure (1 : 5) aufgelöst und dazu 15 gr Chromsäure, 30 gr. konzentrierte Schwefelsäure und 50 gr Wasser gegeben und 24 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt.

Ein anderer Teil Base (10 gr) wurde nach C. Beyer[2]) mit der doppelten Menge Chromsäure, 46 gr konzentrierte Schwefelsäure und 50 gr Wasser so behandelt, dass die Lösung der Base in Schwefelsäure (1 : 5) in einem Kolben mit Rückflusskühler erhitzt und mittelst Tropftrichter das Säuregemisch nach und nach zugegeben wurde. Nach 7 stündigem Erhitzen auf freiem Feuer war der Kolbeninhalt völlig grün gefärbt.

Gewinnung der Säure.

Der Kolbeninhalt wurde in beiden Fällen vollkommen gleich behandelt. Das Chrom wurde mittelst Ammoniak

1) Doebner und v. Miller, s. Ber. XVI. 2472.
2) C. Beyer, I. f. prakt. Ch. 86, 33, 411.

nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser in der Hitze ausgefällt, heiss filtriert und der Niederschlag nochmals unter Zusatz von Ammoniak ausgekocht.

Die dadurch erhaltenen Lösungen wurden zur Staubtrockne eingedampft und viermal mit absolutem Alkohol ausgekocht. Aus dem ersten und etwas schwerer aus dem zweiten Auszug krystallisierte schon aus dem heissen Alkohol die Säure aus; das Ammoniaksalz war beim Eindampfen dissoziiert.

Auf diese Weise wurden aus 10 gr Base
nach C. Beyer 2 gr Säure
nach Doebner und v. Miller 3 gr Säure erhalten.

Aus dem Chromhydroxyd wurde die nicht oxydierte Base durch Destillation mit Wasserdampf zurückgewonnen. Dabei wurden im Ganzen 8 gr Base erhalten, welche nach einmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin einen Schmelzpunkt von 86,5° zeigte, also von der grössten Reinheit war.

Nachdem das mit Wasserdampf behandelte Chromhydroxyd abfiltriert und die resultierende Lösung eingedampft war, wurde der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht. Diese alkoholische Lösung wurde mit den früher erhaltenen Mutterlaugen eingedampft. Auf diese Weise konnte ich noch 8 gr Säure erhalten, die durch Harz verunreinigt war und zur Destillation mit Kalk Verwendung fand.

Das oben beschriebene reinere Produkt wurde aus Alkohol umkrystallisiert, wobei die Säure in bräunlichen, seidenglänzenden Nädelchen ausfiel.

Säure $C_{12}H_{11}NO_2$

Die lufttrockene Säure erleidet weder über Schwefelsäure noch bei 100° einen Gewichtsverlust. Sie enthält also kein Krystallwasser.

I. 0.4453 gr Säure gaben 1,1685 gr Kohlensäure und 0,2228 gr Wasser.

II. 0,1785 gr Säure gaben 0,4686 gr Kohlensäure und 0,09 gr Wasser.

III. 0,2345 gr Säure gaben 15,1 cbcm Stickstoff bei 19,5° und 704 mm Bar.

Gefunden:			berechnet für:
I.	II.	III.	$C_{12}H_{11}NO_2$
C = 71,56%;	71,60%;	—	C = 71,64%;
H = 5,55%;	5,60%;	—	H = 5,47%;
N = —	—	6,87%;	N = 6,96%.

Das Kupfersalz $(C_{12}H_{10}NO_2)_2Cu + H_2O$ entsteht, wenn man die heisse, alkoholische Lösung der Säure mit basisch essigsaurem Kupfer versetzt und fällt als unlöslicher Niederschlag aus, der die Farbe vom Chromhydroxyd besitzt.

I. 0,4472 gr des lufttrockenen Salzes erlitten beim Erhitzen auf 100° einen Wasserverlust von 0,0178 gr.

II. 0,4286 gr des wasserfreien Salzes hinterliessen einen Glührückstand von 0,0731 gr Kupferoxyd.

Gefunden:	berechnet für: $(C_{12}H_{10}NO_2)_2Cu + H_2O$
H_2O = 3,98%;	H_2O = 3,74%
CuO = 17,05%;	CuO = 17,09%.

Die Säure sowohl wie ihr Kupfersalz zersetzen sich im Schmelzröhrchen ohne zu schmelzen. Die Zersetzung des Kupfersalzes beginnt unter Bräunung bei 220°, die der Säure bei 258° und scheint bei 270° vollendet zu sein.

Zusammensetzung der Säure $C_{12}H_{11}NO_2$.

Die oben beschriebene Säure ist noch unbekannt; um einen Einblick in ihre Zusammensetzung zu gewinnen, habe ich das Carboxyl abgespalten und die dadurch ent-

standene Base identifiziert. Es liess sich hieraus ein Rückschluss auf die Konstitution der Säure ziehen.

Es wurden 2mal je 5 gr Säure mit der 5fachen Menge Natronkalk der trockenen Destillation unterworfen. Das Destillationsprodukt wurde in Salzsäure gelöst und die Verunreinigungen (Kohlenwasserstoffe u. s. w.) durch Destillation mit Wasserdampf entfernt.

Nach Zugabe von Natronlauge wurde die mit Wasserdampf überdestillierte Base mit Ligroin aufgenommen und hierauf letzteres abgedampft. Den Rückstand unterwarf ich der fraktionierten Destillation. Die Hauptmenge der Base ging bei circa 260° über und wurde nach längerem Stehen fest.

Eine Schmelzpunktbestimmung ergab, dass der erhaltene Körper zunächst bei 65°—66° schmolz. Nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin wurde der Schmelzpunkt 67,5° gefunden, so dass Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolin[1]) vorzuliegen schien.

Das Pikrat wurde durch Vereinigung einer heissen, stark verdünnten, alkoholischen Lösung der Base mit einer heissen, alkoholischen Pikrinsäurelösung in ganz geringem Überschuss erhalten. Beim Erkalten fiel ein Pikrat aus, das den Schmelzpunkt 225° zeigte.

Platinat: Zum Chlorid der Base wurde Platinchlorid gegeben, nachdem die Base vorher in Form des Pikrats gereinigt worden war. Das hiedurch erhaltene Platinat ist von orangegelber Farbe und in Wasser sehr schwer löslich. Im Schmelzröhrchen erhitzt, fängt das Platindoppelsalz bei 230° an sich zu bräunen und zersetzt sich bei Zunahme der Temperatur ohne zu schmelzen.

Eine Wasserbestimmung ergab, dass 0,4501 gr Sub-

1) G. Rohde, Ing. Diss. München 1888.

stanz 0,0221 gr an Gewicht verlieren. Es enthält demnach das Salz 2 Moleküle Krystallwasser.

Bei der Platinbestimmung wurden aus 0,4501 gr des lufttrockenen Salzes nach dem Glühen 0,1149 gr Platin erhalten.

Gefunden:	berechnet für: $(C_{11}H_{11}NHCl)_2PtCl_4 + 2\ H_2O$
$H_2O = 4{,}91\%$;	$H_2O = 4{,}72\%$;
$Pt = 25{,}52\%$;	$Pt = 25{,}58\%$.

Aus all diesen Eigenschaften folgt, dass sie identisch ist mit dem von G. Rohde dargestellten Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolin.

Da also das Oxydationsprodukt des Benz-p-Py-$\alpha\beta$-Trimethylchinolins durch Abspaltung des Carboxyls-Py-$\alpha\beta$-Dimethylchinolin gibt, so muss das Carboxyl in der p-Stellung zum Stickstoff sitzen, d. h. das Benz-p Py-$\alpha\beta$-Trimethylchinolin wird durch Chromsäure so oxydiert, dass das Methyl der p-Stellung angegriffen wird. Weiter ausgedehnt kann das Resultat durch folgenden Satz werden: Treten zwei Methyle des Pyridinkerns mit einem Benzolmethyl in Konkurrenz, so wird zuerst das Benzolmethyl oxydiert.

IV.

Oxydation der Base mit Permanganat.

Wie schon in der Einleitung erwähnt ist der Verlauf der Oxydation von Chinolinbasen mit Permanganat ein anderer, als der mit Chromsäure, sofern eine Sprengung des Benzol- oder Pyridinringes eintritt. Im ersteren Falle entstehen homologe der Acetylanthranilsäure, im zweiten Falle entstehen homologe Pyridincarbonsäuren.

Die Oxydation des Benz-p-Py-$\alpha\beta$-Trimethylchinolins mit Permanganat wurde nach den Angaben von Doebner

und v. Miller[1]) für Chinaldin ausgeführt. 12 gr Base wurden in 480 gr Wasser suspendiert und hiezu nach und nach eine Lösung von 50 gr Permanganat in 1800 gr Wasser unter Umschütteln gegeben.

Anfangs ging die Reaktion schnell vor sich, später wurde der Kolbeninhalt auf dem Wasserbad immer so lange erwärmt, bis die rote Farbe verschwunden war.

Der Braunstein wurde abfiltriert und zweimal unter Zusatz von Kalilauge ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden genau neutralisiert und stark eingedampft. Als mit der stark konzentrierten Lösung der Versuch gemacht wurde mit Schwefelsäure die an Kali gebundene Säure frei zu machen, fiel schon aus der heissen Lösung die Säure aus. Zugleich machte sich ein starker Geruch nach Essigsäure bemerkbar.

Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wurde der Niederschlag abfiltriert und, da letzterer sich in Äther löslich zeigte, das Filtrat noch mit Äther ausgeschüttelt, um etwa gelöste Säure auszuziehen.

Als bestes Mittel zur Reinigung der erhaltenen Säure wurde der Alkohol erkannt. In absolutem Alkohol ist nämlich die Säure leicht löslich, in verdünntem schwerer. Versetzt man die heisse, konzentrierte, alkoholische Lösung der Säure mit Wasser, so fällt bald die Säure in feinen Nadeln aus, die sich nicht zu Boden setzen. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren wurde so ein reines Produkt erhalten, das durch weiteres Umkrystallisieren keine Änderung im Schmelzpunkt mehr zeigte.

Da ein Erhitzen des erhaltenen Produktes mit Natronkalk keinen Pyridingeruch gab, so war anzunehmen, dass bei der Oxydation der Pyridinring gespalten worden sei.

---

1) W. v. Miller, s. Ber. XV. b. 30, 77.

Das analytische Ergebnis ist folgendes: Die Säure enthält kein Krystallwasser.

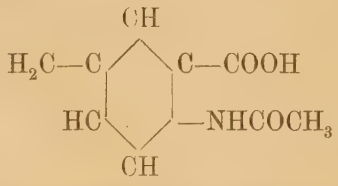
I. 0,1845 gr Substanz liefern 0,4218 gr Kohlensäure und 0,1087 gr Wasser.

II. 0,1884 gr Substanz gaben 0,429 gr Kohlensäure und 0,1 gr Wasser.

III. 0,1692 gr Substanz liefern 11,9 cbcm Stickstoff bei 19° und 718,5 mm Bar.

Gefunden:			berechnet für:
I.	II.	III.	
C = 62,35 %;	62,10 %;	—	
H = 6,00 %;	5,89 %;	—	O = 24,17 %;
N = —	—	7,66 %.	

Diesen Zahlen entspricht die Formel $C_{10}H_{11}NO_3$. Vergleicht man die Oxydation des Chinaldins durch Permanganat, wo die Acetylanthranilsäure entsteht mit diesem Resultat, so findet man, dass die fragliche Säure noch die Gruppe CH_2 enthält, also eine homologe der Acetylanthranilsäure ist, der nachstehende Form zukommen muss:



Dieselbe hat folgende prozentische Zusammensetzung, mit der das gefundene Resultat übereinstimmt:

berechnet für: $CH_3 . C_6H_5 . COOH . NHCOCH_3$

C = 62,17 %
H = 5,69 %
N = 7,25 %
O = 24,89 %.

Es ist demnach das Benz-p-Py-$\alpha\beta$-Trimethylchinolin durch Permanganat so oxydiert worden, dass Sprengung

des Pyridinringes eintrat, und zwar so, dass einerseits die Methylacetylanthranilsäure andererseits Essigsäure auftrat.

Die Methylacetylanthranilsäure $C_{10}H_{11}NO_3$ ist eine weisse Substanz von asbestartigem Aussehen. Sie ist leicht löslich in absolutem Alkohol, schwerer in gewöhnlichem Alkohol, Äther, sehr schwer in Wasser, Ligroin und Benzol. Aus Alkohol krystallisiert sie in mikroskopischen, baumartigen Gebilden.

Im Schmelzröhrchen erhitzt bräunt sie sich bei 191° und schmilzt zwischen 193 und 194°. Das Silbersalz, welches aus einer heissen alkoholischen Lösung der Säure mittelst Silbernitrat erhalten wird, fällt beim Erkalten der Lösung als amorpher Niederschlag aus.

V.

Reduktion des Benz-p-Py-$\alpha\beta$-Trimethylchinolins.

Es wurden zweimal je 10 gr Base mittelst Zinn und Salzsäure so behandelt, dass 12 Stunden lang eine kräftige Wasserstoffentwickelung stattfand. Durch Übersättigen mit Natronlauge und Ausschütteln mit Äther wurden die Basen gewonnen, die Rückstände nach dem Abdampfen des Äthers nochmals einer 12 stündigen, kräftigen Reduktion unterworfen und das Reaktionsprodukt wie das erste Mal zurückgewonnen. Bei der fraktionierten Destillation ging der grösste Teil konstant bei 262—263° über, der übrige Teil von da an gleichmässig bis zu 270°.

Die Analyse der bei 262—263° übergegangenen Flüssigkeit lieferte folgende Zahlen:

I. 0,2464 gr Substanz gaben 0,7477 gr Kohlensäure und 0,219 gr Wasser.

II. 0,2961 gr Substanz gaben 0,8912 gr Kohlensäure und 0,2640 gr Wasser.

III. 0,1905 gr Substanz gaben 14,4 cbcm Stickstoff bei 20° und 718 mm Bar.

Gefunden:			berechnet für:
I.	II.	III.	$C_{12}H_{17}N$: Tetrahydrobase
C = 82,23%;	82,08%;	—	C = 82,28%;
H = 9,87%;	9,90%;	—	H = 9,71%;
N = —	—	8,14%;	N = 8,00%.

Das Tetrahydro Benz-p-Py-$\alpha\beta$-Trimethylchinolin ist eine schwach gelbe Flüssigkeit, vom Geruch des Tetrahydrochinaldins, die bei 263° (uncorr.) siedet und fast unzersetzt destilliert. Das salzsaure Salz ist schwerer löslich als das des Benz-p-Py-$\alpha\beta$-Trimethylchinolins.

VI.

Untersuchung der sekundären Basen von der Kondensation zwischen Tiglinaldehyd und Paratoluidin.

Um die Chinolinbase aus dem Reaktionsgemisch, das primäre, sekundäre und tertiäre Basen enthielt, zu gewinnen, wurde das primäre Paratoluidin zerstört, was durch Diazotierung geschah. Zugleich wirkte die salpetrige Säure auf die sekundären Basen unter Bildung der entsprechenden Nitrosoverbindungen ein, welche sich als braunes Öl abschieden, während die Diazoverbindungen und die Chinolinbasen in Lösung waren.

Das Öl wurde mit Äther aufgenommen und nach dem Abdampfen des Äthers der Reduktion mit Zinn und Salzsäure unterworfen. Das Ende der Reduktion wurde an dem Aufhören der Entwickelung von salpetriger Säure erkannt.

Die mit Alkali freigemachten Basen, die übrigens mit Wasserdampf schwer flüchtig sind, wurden durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen. Der anfangs

übergegangene Teil war ein goldgelbes Öl, der spätere war dunkelbraun gefärbt. Nach dem Ausschütteln des Öles mit Äther und Abdampfen desselben wurde der Rückstand fraktioniert.

Da es selbst durch mehrmaliges Fraktionieren nicht gelang, einen konstanten Siedepunkt zu beobachten, wurde die zwischen 255°—260° übergegangene Fraktion verschiedenen weiteren Operationen behufs Reinigung unterworfen.

Dieselbe bildet leicht lösliche Salze mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Pikrinsäure. Indem auf diese Weise keine Trennung des wahrscheinlich nicht einheitlichen Produktes zu erzielen war, wurde versucht durch Herstellung der Acetylverbindung eine Reinigung zu bewerkstelligen und als solche zu analysieren.

Zu dem Zwecke wurde das Produkt mit Essigsäureanhydrit im Überschuss zusammengebracht. Dabei fand eine bedeutende Wärmeentwickelung statt. Nach 7—8stündigem Erhitzen auf freiem Feuer wurde das Reaktionsprodukt, das nun nicht mehr aus zwei Schichten bestand, mit Wasser versetzt, um das Essigsäureanhydrit zu zerstören.

Nach längerem Stehenlassen wurde die Acetylverbindung mit Äther aufgenommen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Nach zweimaligem Fraktionieren ging zwischen 285°—290° eine Verbindung über, die folgendes analytische Ergebnis lieferte:

I. 0,2452 gr Substanz gaben 0,6877 gr Kohlensäure und 0,2075 gr Wasser.

II. 0,205 gr Flüssigkeit gaben 0,5764 gr Kohlensäure und 0,172 gr Wasser.

III. 0,2325 gr Substanz gaben 14,7 cbcm Stickstoff bei 20° und 723 mm Bar.

Gefunden:			berechnet für:
I.	II.	III.	$H_3C \cdot C_6H_3NCOCH_3 \cdot C_5H_{11}$
C = 76,44 %;	76,68 %;	—	C = 76,71 %;
H = 9,40 %;	9,34 %;	—	H = 9,13 %;
N = —	—	6,69 %;	N = 6,39 %.

Nach vorstehender Analyse scheint das Amyltoluidin[1]) vorzuliegen, das zugleich mit dem Benz-p-Py-$\alpha\beta$-Trimethylchinolin entsteht, indem der bei der Bildung des letzteren frei werdende Wasserstoff sowohl die Aldehydgruppe reduziert als auch die doppelte Bindung des Tiglinaldehyds in die einfache überführt.

Zusammenstellung der gefundenen Resultate.

I. Tiglinaldehyd liefert mit Paratoluidin Benz-p-Py-$\alpha\beta$-Trimethylchinolin und sekundäre Basen, wobei Amyltoluidin hauptsächlich gebildet wird.

II. Bei der Oxydation von Chinolinbasen mit Methylen im Benzol- und Pyridinring zeigen sich die Benzolmethyle schwächer.

III. Bei der Oxydation des Benz-p-Py-$\alpha\beta$-Trimethylchinolins mit Permanganat wird der Pyridinkern gesprengt unter Bildung von Methylacetylanthranilsäure.

IV. Bei einer kräftigen Reduktion des Benz-p-Py-$\alpha\beta$-Trimethylchinolins mit Zinn und Salzsäure entsteht die entsprechende Tetrahydrobase.

1) Vergl. G. Rohde, Ing. Diss. München, J. Fuller 1888.